

L11 ANSWER 54 OF 68 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
AN 1985:616319 CAPLUS
DN 103:216319
TI **Polyoxymethylene** blends
IN Matsuzaki, Kazuhiko; Hamada, Minoru
PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM C08L059-00
ICI C08L059-00, C08L059-04, C08L101-00
CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 60144352	A2	19850730	JP 1984-305	19840106
	JP 03039547	B4	19910614		
PRAI	JP 1984-305		19840106		

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-144352

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月30日

C 08 L 59/00
//C 08 L 59/00
59:04
101:00

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポリアセタール組成物

⑯ 特 願 昭59-305

⑰ 出 願 昭59(1984)1月6日

⑱ 発 明 者 松 崎 一 彦 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 浜 田 稔 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアセタール組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリアセタール 1.5 ~ 9.0 重量%

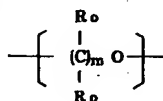
(B) ポリアセタール部分と、ソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120~+40℃の二次転移温度を有する熱可塑性エラストマー部分とより組成され、微平均分子量が10,000~500,000の間にあるアセタール共重合体 97.5 ~ 5 重量%

(C) エチレン-プロピレン共ポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー 1.0 ~ 4.0 重量%

よりなるポリアセタール組成物

(2) 成分Aのポリアセタールもしくは成分Bのポリアセタール部分が、オキシメチレン単位 $-(CH_2O)-$ の繰り返しよりなるポリアセタール単重合体である特許請求の範囲オ1項記載の組成物

(3) 成分Aのポリアセタールもしくは成分Bのポリアセタール部分が、オキシメチレン単位の繰り返しよりなる重合体中に、オキシアルキレン単位



(R_o : 水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。 $m=2 \sim 6$) がランダムに挿入された構造を有するポリアセタール共重合体である特許請求の範囲オ1項記載の組成物

(4) オキシアルキレン単位が、オキシエチレン単位 $-(CH_2)_2O-$ である特許請求の範囲オ1項またはオ3項記載の組成物

(5) オキシアルキレン単位が、オキシテトラメチレン単位 $-(CH_2)_4O-$ である特許請求の範囲オ1項またはオ3項記載の組成物

(6) 成分Bのエラストマー部分が、ポリオレフィン系エラストマー、ポリステレン系エラストマー

ー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマーより成る群から選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項記載の組成物

- (7) ポリオレフィン系エラストマーが、変性エチレン-プロピレンコポリマー、変性エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物
- (8) ポリスチレン系エラストマーがポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーおよび変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーより成る群から選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物
- (9) ポリエステル系エラストマーが、ポリブチレノテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーもしくはポリエチレン-ブチレノテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物

18023号公報においてはいわゆるアイオノマーの添加が、特公昭45-26231号公報においては、エチレン-アクリル酸共重合体の添加が、特公昭50-33095号公報においては脂肪族ポリエーテルの添加が提案されている。

結晶性重合体であるポリアセタールと、これらの公報に提案されている非晶性重合体とは容易に混合・溶解されず、両者の均一な組成物をつくることは著しく困難である。このためこれらの公報において提案されている組成物では衝撃特性の改良が十分ではなく、成形品の外観も不良である。

不均一混合・溶解を改良するために特公昭47-19425号公報においては、遊離のアミノ基含有のトリオキサソコポリマーとイソシアネート基含有ポリエーテルとを反応させることが述べられている。この方法ではトリオキサソコポリマー中のニトロ基をアミノ基に還元する必要があるであり、還元操作中に重合体は益々分解除る欠陥を有している。

また特開昭54-155248号公報においてはエラ

求の範囲第1項又は第6項記載の組成物

- (10) ポリアミド系エラストマーが、ナイロン-6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーもしくはナイロン-6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物
- (11) ポリウレタン系エラストマーが、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンである特許請求の範囲第1項又は第6項記載の組成物
- (12) 成分Bのアセタール共重合体のエラストマー部分含有率が10～80重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なポリアセタール組成物に関するものであり、特に従来にない優れた衝撃特性を有するポリアセタール組成物に関するものである。ポリアセタールの衝撃特性を改良する試みは従来より数多くなされている。例えば特公昭45-

ストマーと加工助剤であるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンとをポリオキシメチレンに添加するものが提案されている。この方法を採用することによって、衝撃値は改良されるものの、成形品の外観は依然として不良である。これは加工助剤たるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンを用いてもエラストマーとポリオキシメチレンとの均一混合・溶解が不十分である事に起因するものである。またこの組成に基づき成形品は、セグメント化ポリエステル、ポリウレタンの添加により強度・剛性が大きく低下している。強度・剛性の低下は後述の比較例で明白となる。ポリアセタールは、バランスのとれた物性を有する事により、エンジニアリングプラスチックとして有用されている。この発明の組成物の様に、強度・剛性を犠牲にしても、衝撃特性を向上させようとする試みは必ずしも有利な方向とは言えない。

本発明者らは、ポリアセタールの衝撃特性を向上させる方法について広範に検討した結果、これまでのアセタール重合体組成物には見られない振

併の特性を有するポリアセタール組成物を見出し、本発明を完成するに至った。しかもこの組成物には、高い強度・剛性が維持されており、この組成物は高度にバランスのとれた組成物と呼ばれるに似合しいものである。

即ち本発明は、(A)ポリアセタール1.5~90重量%、(B)ポリアセタール部分と、ソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120~+40℃の二次転移温度を有するエラストマー部分とより形成され、微平均分子量が10,000~500,000の間にあるアセタール共重合体97.5~5重量%、(C)エチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー1.0~40重量%の三つの成分よりなる特性に優れたポリアセタール組成物に関するものである。

本発明のポリアセタール組成物は、例えばアイソット特性値(ノッチ付き)8~100 $\frac{\text{kg}\cdot\text{cm}}{\text{mm}}$ の値を有し、従来にならぬ優れた特性を有している。

ポリアセタールは、エンジニアリングプラスチックとして、近年需要がますます増大しており、

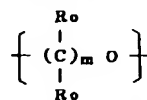
ポリアセタールの特性の向上は大きな工業的意義を持つものである。

次に本発明のポリアセタール組成物を詳細に説明する。

本発明において、成分Aのポリアセタールもしくは成分Bのポリアセタール部分(セグメント)には、ポリアセタール単重合体とポリアセタール共重合体とが含まれる。

ポリアセタール単重合体とは、オキシメチレン単位(-CH₂O-)の繰り返しよりなる重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単重合させる事によつて得られる。

ポリアセタール共重合体とはオキシメチレン単位よりなる連鎖中に、オキシアリキレン単位



(Ro: 水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。m=2~6)がランダムに挿入された構造を有する重合

体である。

ポリアセタール共重合体中のオキシアリキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位100モルに対して0.05~50モル、より好ましくは0.1~2.0モルである。

オキシアリキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシペンタメチレン単位、オキシフェニルエチレン単位等がある。

これらのオキシエチレン単位の中でも、ポリアセタール組成物の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位(-CH₂)₂O-及びオキシテトラメチレン単位(-CH₂)₄O-が特に好ましい。

ポリアセタール共重合体は、ホルムアルデヒド、トリオキサン及びポリオキシメチレンから選ばれた化合物と環状エーテルとを共重合する事によつて得られる。

次に本発明において、成分Bとして用いられるアセタール共重合体は、ポリアセタール部分(セ

グメント)とソフトセグメントとハードセグメントとを有し-120~+40℃の二次転移温度(T_g、ガラス転移温度)を有する弾可塑性エラストマー部分(セグメント)とより形成され、微平均分子量が10,000~500,000の間にあるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体である。

ここでブロック共重合体とは、ポリアセタール部分(A)とエラストマー部分(B)とより形成されるA-B型のジブロック共重合体もしくはA-B-A型のトリブロック共重合体である。またグラフト共重合体とは、エラストマー部分を母ポリマーとし、ポリアセタール部分を枝ポリマーとする重合体である。

またエラストマー部分とは、弾可塑性の重合体であり、無定形であり二次転移温度の低いセグメント(ソフトセグメント)と、弾可逆的な架橋・結合構造をつくるセグメント(ハードセグメント)との共重合体である。

ここでエラストマー部分の二次転移温度は、-120~+40℃の間にある事が必要である。-120

〜+40℃の二次転移温度を有するエラストマー部分を用いる場合に限って、組成物の物性等の向上が著るしい。

アセタール共重合体の数平均分子量は、10,000〜500,000の間にある筈が必要である。数平均分子量が10,000以上の場合には、組成物の物性等の向上が顕著であり、一方数平均分子量が500,000以下の場合には、もう一方の成分であるポリアセタールとの均一混合・溶解が容易となる。

アセタール共重合体の成分であるエラストマー部分は、本発明においては、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマー等より成る群から選ばれる。

エラストマーのオ1のグループであるポリオレフィン系エラストマーには、変性エチレン-プロピレンコポリマー及び変性エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーがある。ここでエチレン、プロピレンとターモノマーとして共重合されるベ

きジエンには、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、メチレンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等がある。

エチレン-プロピレンコポリマー(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)は、過酸化物の存在下もしくは過酸化物なしで、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸2-エチルヒドロキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸2-エチルヒドロキシル等のメタアクリル酸エステル、アリルアルコール等の不飽和化合物によつて変性される。

本発明では不飽和化合物で変性されたエチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーが用いられる。

エラストマー部分のオ2のグループは、ポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハードセグメントとするものである。ポリスチレンと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系、水

素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレン等の水素添加ジエン系がある。これらのポリスチレン系エラストマーの中でも特にポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー及び水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーが好ましい。また本発明では変性ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー等の変性を受けた重合体も用いることが出来る。

エラストマー部分のオ3のグループは、ポリエステル系エラストマーであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-ブチレンテレフタレート等のポリエステルをハードセグメントとするものである。ポリエステルと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルがある。

これらのポリエステル系エラストマーの中でも

特にポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレン-ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

エラストマー部分のオ4のグループは、ポリアミド系エラストマーであり、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドをハードセグメントとするものである。ポリアミドと組み合わされるべきソフトセグメントには、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンサクシネート等のポリエステルがある。これらのポリアミド系エラストマーの中でも特にナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

エラストマー部分のオ5のグループは、ポリウレタンエラストマーであり、ウレタンをハードセグメントとするものである。

ここでウレタンは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコールとを反応させることによつて得られる。

ウレタンと組み合わされるべきソフトセグメントにはポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート等のポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールがある。

これらのポリウレタン系エラストマーの中でも特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンが好ましい。

ここでアセタール共重合体の具体例を次に示す。

(1) ジブロック共重合体(A-B型)

ポリアセタール・ポリスチレン-ポリブタジ

エンブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリエチレン・ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリアセタール・ナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー(アジピン酸連結)

(2) トリブロック共重合体(A-B-A型)

ポリアセタール・水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリアセタール・ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー(コハク酸連結)、ポリアセタール・ポリウレタン(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールを主原料として合成されたポリウレタン)

(3) グラフト共重合体

ポリアセタール・無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンコポリマー(無水マレイン酸変

性エチレン-プロピレンコポリマーを母ポリマーとし、ポリアセタールを枝ポリマーとする共重合体)、ポリアセタール-メタアクリル酸2-エチルヒドロキシル(HEMA)変性エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマー(HEMA-EPDMと略記、HEMA-EPDMを母ポリマーとし、ポリアセタールを枝ポリマーとする共重合体)。

ここでこれ等のアセタール共重合体のエラストマー部分含有率は、1.0~8.0重量%の範囲にあることが必要である。エラストマー部分の含有率が低過ぎる場合には、組成物の物性特性の向上が見られず、逆に高過ぎる場合には組成物の強度・弾性の低下が見られる。

次に本発明においては、成分Cとしてエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーが用いられる。ここでエチレン、プロピレンとターモノマーとして共重合されるべきジエンには、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、メチレンノルボル

ネン、1,4-ヘキサジエン等がある。

いま本発明の組成物において、成分Aのポリアセタールの組成率は、1.5~9.0重量%の範囲に、成分Bのアセタール共重合体の組成率は、97.5~5重量%の範囲に、また成分Cのエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、1.0~4.0重量%の範囲にあることが必要である。

アセタール共重合体の組成率が5重量%以上の場合には、組成物の物性特性の向上が顕著であり、またポリアセタールとエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとの混合性が良好となる。一方アセタール共重合体の組成率97.5重量%以下のポリアセタール組成物を製造する事は、重合技術上極めて容易である。従つてこの2つの制約よりアセタール共重合体の組成率は、97.5~5重量%の間で設定される。

次にエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組

成率が10重量%以上の場合には、組成物の耐熱特性の向上が見られる。一方組成率が40重量%以下の場合には、ポリアセタールと、エチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーとの混合性が良好となる。従つてこの2つの制約よりエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、10~40重量%の間で設定される。

ここでポリアセタール組成物の耐熱特性を更に向上させるためには、成分Aのポリアセタールの組成率は40~80重量%の範囲に、成分Bのアセタール共重合体の組成率は、94~100重量%の範囲に、成分Cのエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの組成率は、20~35重量%の範囲にある事がより好ましい。

本発明の組成物は、各々の成分を通常の押出機等の中で混合する事によつても得られるし、あるいは、ポリアセタールとアセタール共重合体の混

合物を重合反応によつて同時に得て、これにエチレン-プロピレンコポリマーもしくはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーを加え、次いで押出機の中で混合する事によつても得られる。

本発明の組成物には、ポリアセタールの安定剤として従来公知の化合物を更に添加して用いる事も可能である。公知の安定剤のオ1は熱安定剤であり、アミド化合物、ポリアミド、アミジン化合物、メラミン、ポリビニルピロリドン、カルボン酸金属塩等がある。

公知の安定剤のオ2は酸化防止剤であり、ヒンダードフェノール化合物等がある。

また、公知の安定剤のオ3は光安定剤であり、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシベンゾフェノン化合物等がある。

これらの安定剤は通常ポリアセタール組成物100重量部に対して、0.05~1.0重量部、より好ましくは、0.08~3重量部添加される。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚実施例中の測定項目は次の通りである。

MI：無水酢酸を用いた末端安定化の終了した重合体組成物100部に、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)0.25部、ナイロン6-60.50部を添加し、50 ϕ 押出機を用いてペレット化した。このペレットのMIを、ASTM-D 1238-57T に準じて測定。MIは分子量の尺度である。

アイゾット衝撃値(ノッチ付き)：上記のペレットを射出成形機を用いて平板に成形した。この平板より試験片を切削し、ASTM-D 256 に準じて測定。アイゾット衝撃値の大きいほうが耐熱性に優れる。

振動疲労特性：平板より試験片を切削し、ASTM-D 671 に準じて20℃、繰り返し振動サイクル1800回/分で測定。10°回繰り返し振動を与えた時の試験片を破壊させない最大応力=疲労強度をもつて耐疲労性の指標となる。疲労強度の大きいほうが耐疲労性に優れている。

引張強度：平板より試験片を切削し、ASTM-D 638 に準じて測定。引張強度の大きいほうが強度

・陽性に優れている。

実施例1

(1) ポリアセタール組成物の製法

1-1. ポリアセタール(成分A)

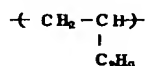
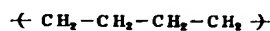
純度99.9%のホルムアルデヒドガスを1時間当たり100部(以下、部は重量部を示す。)の割合で、分子量調節剤として、0.12 gr/gのメタノール、重合触媒として 3.5×10^{-4} mol/gのジブチルジメチルシロキサンを含むトルエン500部中に3時間連続して供給した。分子量調節剤、重合触媒を上記の濃度で含有するトルエンも500部/hrの割合で3時間連続して供給し、重合温度はこの間59℃に維持した。重合体をトルエンより分離し、洗滌・乾燥を行ない重合体283部を得た。次いでこの重合体の末端を無水酢酸で封鎖し、熱的に安定化されたポリアセタール単独重合体を得た。

1-2. アセタール共重合体(成分B)

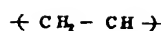
純度99.9%のホルムアルデヒドガスを1時間当たり100部の割合で、分子量調節剤として

5.5 2gr/lの水添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマー、重合触媒として3.5mol/lのジブチルジメチルシロキサンを含むトルエン500部中に3時間遊走して供給した。分子重調節剤、重合触媒を上記の濃度で含有するトルエンも500部/hrの割合で3時間遊走して供給し、重合温度はこの間57℃に維持した。重合体をトルエンより分離し、洗滌乾燥を行ない重合体405部を得た。次いでこの重合体の末端を無水酢酸で封鎖し、最終的に安定なアセタール共重合体を得た。ここで分子重調節剤として用いた水添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーは、以下のソフトセグメントとハードセグメントより組成され、重合体末端は水酸基を1個有するものである。

ソフトセグメント(ユニット)



ハードセグメント(ユニット)



尚この重合体のエラストマー部分含有率は42重量%であり、数平均分子量は 7×10^4 である。

1-3 エチレンープロピレンコポリマー(成分C)

$VOCl_3-(C_2H_5)_2Al$ を触媒としてエチレンとプロピレンを共重合し、ランダムコポリマーを得た。尚本重合体のエチレン含有率は7.2mol%, M Iは0.4 gr/10分(190℃)である。

(2) 組成物

(1)で得た成分A, B, Cを以下の組成で混合し、50mm押出機を用いて均一化せしめた。

成分A ポリアセタール(単独重合体)

70重量%

成分B アセタール共重合体 15重量%

成分C エチレンープロピレンコポリマー

15重量%

この組成物の物性は次の通りであり、優れた耐摩耗性と同時に、耐疲労性、強度・剛性も併せ持っている。

M I 2.0 (gr/10分)

アイゾット強度 25.3 (kg/cm²)

疲労強度 255 (kg/cm²)

引張強度 580 (kg/cm²)

実施例2

(3) ポリアセタール組成物の製法

3-1 ポリアセタール(成分A)

無水のトリオキサラン98%とエチレンオキシド2%とを2枚のミ羽根を有するニードル中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ酸ジブチルエーテートを加え重合を開始せしめた。

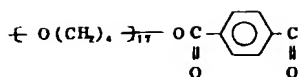
80℃に215分間重合後、トリブチルアミンを加え重合を停止せしめた。この重合体にトリエチルアミンー水の混合物を加え、ペント付30mm押出機に供給し、重合体の末端安定化を行ない最終的に安定なポリアセタール共重合体を得た。尚この重合体中のオキシエチレン単位挿入率は

1.5mol%である。

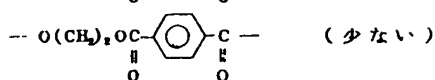
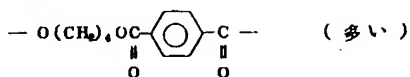
3-2 アセタール共重合体(成分B)

無水のホルムアルデヒドとエチレンオキシドとを、分子重調節剤としてポリブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、重合触媒としてジメチルジステアリルアンモニウムアセテートと三弗化ホウ酸ジブチルエーテートとを共存するトルエン中に供給し重合せしめた。重合体は無水酢酸を用いた末端封鎖により安定化せしめた。ここで分子重調節剤として用いたポリブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーは、テレフタル酸ジメチル、エチレングリコール、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールを原料として合成した重合体であり、重合体の末端に水酸基とカルボキシル基とを各々1個有し、以下のソフトセグメントとハードセグメントより主として組成されるものである。

ソフトセグメント



ハードセグメント



尚この重合体のエラストマー部分含有率は46重量%であり数平均分子量は 4×10^4 である。またポリアセタール部分には、オキシエチレン単位が1.5 mol%挿入されている。

3-3 エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

エチレン、プロピレン及びエチリデンノルボルネンを原料として、ランダムターポリマーを得た。

(4) 組成物

(3)で得た成分A、B、Cを以下の組成で混合し、50mm押出機を用いて均一化せしめた。

成分A ポリアセタール(共重合体) 55重量%

成分B アセタール共重合体 20重量%

成分C エチレン-プロピレン-エチリ

デンノルボルネンターポリマー 25重量%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた耐摩特性を有している。

MI 4.0 (gr/10分)

アイゾット衝撃値 23.7 (kg·cm/cm²)

疲労強度 250 (kg/cm²)

引張強度 520 (kg/cm²)

実施例3

(5) ポリアセタール組成物の製法

5-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分A、B)

無水のホルムアルデヒドガスを1時間当たり100部の割合で、分子重調節剤として、0.081 gr/gのメタノール及び46.0 gr/gのポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、重合触媒として、 3.0×10^{-4} mol/gのジメチルジステアリルアンモニウムアセテートを含むトルエン500部中

に3時間連続して供給した。

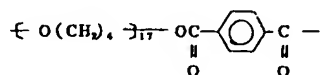
ここで分子重調節剤として用いたポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーは以下の原料より合成した2個の水酸基末端を有し、以下のソフトセグメントとハードセグメントとを有する重合体である。

テレフタル酸ジメチル

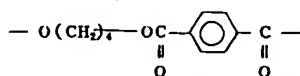
テトラメチレングリコール

ポリテトラメチレングリコール

ソフトセグメント



ハードセグメント



分子重調節剤及び重合触媒を上記の割合で含有するトルエン500部/hrの割合で3時間連続して供給し、重合温度はこの間62℃に維持した。重合体をトルエンより分離し、次いで洗滌

・乾燥を行ない重合体432部を得た。この重合体をアセチル化して安定化せしめた。

次いで赤外線吸収スペクトル法及びツァイゼル法を用いて重合体の末端基分析・定量を行なった。その結果得られた重合体は次の2種類の重合体より成り立っている事が明らかになった。

ポリアセタール(単独重合体) 43重量%

アセタール共重合体 5.7重量%

尚アセタール共重合体のエラストマー部分含有率は52重量%であり、数平均分子量は 2.5×10^4 である。

5-2 エチレン-プロピレンコポリマー

エチレン及びプロピレンを原料としてランダムコポリマーを得た。この重合体のエチレン含有率は67 mol%、MIは0.2 gr/10分(190℃)である。

(6) 組成分

(5)で得た成分A、B、Cは以下の組成で混合し、30mm二軸押出機を用いて均一化せしめた。

成分A ポリアセタール(単独重合体) 32重量%

成分 B	アセタール共重合体	43重量%
成分 C	エチレン-プロピレンコポリマー	25重量%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた特性を有している。

MI	2.6 (gr/10分)
アイゾット値	39.4 (kg/cm ²)
疲労強度	250 (kg/cm ²)
引張強度	550 (kg/cm ²)

実施例 4

(7) ポリアセタール組成物の製法

7-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分 A, B)

ホルムアルデヒドを100部/hr、エチレンオキシドを22部/hrの割合で、分子調節剤として、0.014gr/gの水及び41.6gr/gのナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーを含むトルエン500部中に5時間連続して供給した。

ここで分子調節剤として用いたエラストマーは、以下の原料より合成し、アミノ基末端を

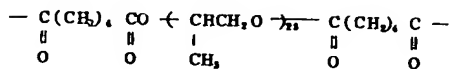
酢酸にて封鎖したカルボキシル基末端を1個有する重合体である。

ポリプロピレングリコールとアジピン酸とを反応させたプレポリマー

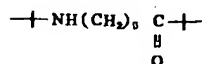
ε-カプロラクタム重合体(ナイロン6)

またこの重合体は以下のソフトセグメント及びハードセグメントより成り立っている。

ソフトセグメント



ハードセグメント



分子調節剤を上記の割合で含有するトルエンも、500部/hrの割合で5時間連続して供給した。また重合媒体としてテトラブチルアンモニウムアセテート及び三酸化ホウ酸ジブチルエーテートを各々0.03部/hr、0.08部/hrの割合で別々の導管を通して5時間連続的に供給し、重合温度はこの間60℃に維持した。

重合体をトルエンより分離し、次いで洗滌・乾燥を行ない重合体582部を得た。

得られた重合体は末端をアセチル化する事によつて安定化せしめた。

尚この重合体は元素分析、エラストマー含有率分析の結果、次の2種類の重合体より成り立っている事が明らかになった。

ポリアセタール(共重合体)	41重量%
アセタール共重合体	59重量%

尚アセタール共重合体中のエラストマー部分含有率は35重量%であり、微平均分子量は 2.5×10^4 である。またポリアセタール及びアセタール共重合体のポリアセタール部分にはオキシエチレン単位が15mol%挿入されている。

7-2 エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー

エチレン、プロピレン及びジシクロペンタジエンを原料としてランダムターポリマーを得た。

(8) 組成物

(7)で得た成分A, B, Cを以下の組成で混合

し、3000gの押出機を用いて均一化せしめた。

成分 A	ポリアセタール(共重合体)	35重量%
成分 B	アセタール共重合体	50重量%
成分 C	エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンターポリマー	15重量%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた特性を有している。

MI	6.5 (gr/10分)
アイゾット値	26.3 (kg/cm ²)
疲労強度	255 (kg/cm ²)
引張強度	550 (kg/cm ²)

実施例 5

(9) ポリアセタール組成物の製法

9-1 ポリアセタール及びアセタール共重合体 (成分 A, B)

減圧下にて十分乾燥されたポリオキシメチレン5.02部、エチレングリコールホルマール42.0gr、分子調節剤として酢酸2.1gr、無水マレイン酸変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー32.5部、シク

ロヘキサン50gを反応槽に仕込んだ。ここで分子量調節剤として用いたエラストマーは、リビング重合法によつて合成したポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーを水添後、押出機中で無水マレイン酸にて変性した重合体であり、重合体中に無水カルボン酸基を3個有するものである。

仕込みの後、反応槽の内容物を70℃に加熱昇温した。反応槽に三弗化ホウ素ジブチルエーテレート125grを加えて反応を開始した。反応槽の内温を70℃に30分間維持した後、150grのトリブチルアミンを含む570grのシクロヘキサンを加えて反応を停止した。重合体を冷却後、大量のトルエンにて5回洗浄し、818gの重合体を回収した。次いでこの重合体にトリエチルアミンー水を加え、50mm押出機を用いて安定化せしめた。

重合体の末端基分析の結果、ここで得られた重合体は次の2種類の重合体より成り立っている事が明らかになった。

ポリアセタール(共重合体) 25重量%
アセタール共重合体

(無水マレイン酸変性水素添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマーを幹ポリマーとし、ポリアセタール共重合体を枝ポリマーとするグラフト共重合体)

75重量%

尚アセタール共重合体中のエラストマー部分含有率は46重量%であり、数平均分子量は 5×10^4 である。またポリアセタール及びアセタール共重合体のポリアセタール部分には、オキシエチレン単位が1.5mol%挿入されている。

9-2 エチレンープロピレンージエンターポリマー

エチレン、プロピレン及び1,4-ヘキサジエンを原料としてランダムターポリマーを得た。

(10) 組成物

(9)で得た成分A、B、Cを以下の割合で混合し、30mm押出機を用いて均一化せしめた。

成分A ポリアセタール(共重合体) 23重量%

成分B アセタール共重合体 67重量%
成分C エチレンープロピレンー1,4-ヘキサジエンターポリマー 10重量%

この組成物の物性値は次の通りであり、優れた耐摩特性を有している。

MI 4.7 (gr/10分)
アイゾット衝撃値 325 (kg·cm/cm)
疲労強度 250 (kg/cm²)
引張強度 528 (kg/cm²)

実施例6-27

ポリアセタール、アセタール共重合体及びエチレンープロピレンコポリマーもしくはエチレンープロピレンージエンターポリマーの三成分よりオ1表に示す組成物を得た。またこれらの組成物の物性値もオ1表に併せて示した。いづれの実施例においても耐摩特性に優れた組成物が得られている。

比較例1 (特開昭54-155248号公報の方法)

実施例1の1-1で合成したポリアセタールに、エラストマーとしてエチレンー酢酸ビニル共重合

体、加工助剤として、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テトラメチレングリコール及びポリエチレングリコールより合成されたセグメント化ポリエステルを加え以下の組成物を調製した。

ポリアセタール 90重量%
EVA共重合体 5重量%
セグメント化ポリエステル 5重量%

この組成物を50mm押出機を用いて均一に混合せしめた。この組成物の物性値は次の通りである。

MI 9.2 (gr/10分)
アイゾット衝撃値 96 (kg·cm/cm)
疲労強度 190 (kg/cm²)
引張強度 520 (kg/cm²)

耐摩特性は若干改善されてはいるものの、疲労強度、引張強度の低下が大きい。

尚1-1のポリアセタールの物性値は次の通りである。

MI 12.0 (gr/10分)
アイゾット衝撃値 6.2 (kg·cm/cm)

疲労強度 280 (kg/cm²)

MI 7.5 (gr/10分)

引張強度 720 (kg/cm²)

アイゾット衝撃値 5.6 (kg-cm/cm)

比較例2 (アセタール共重合体を加えない場合)

疲労強度 275 (kg/cm²)

実施例2の3-1で得たポリアセタールに、突

引張強度 645 (kg/cm²)

例2の3-3で得たエチレン-プロピレン-ジ
エンターポリマーを加え、以下の組成物を得た。

以下空白

ポリアセタール 69 重量%

エチレン-プロピレン-エチリデンノル

ボルネンターポリマー 31 重量%

この組成物を50mm押出機を用いて均一に混合
せしめた。この組成物の物性値は次の通りである。

MI 6.1 (gr/10分)

アイゾット衝撃値 6.9 (kg-cm/cm)

疲労強度 190 (kg/cm²)引張強度 425 (kg/cm²)

衝撃特性は若干改善されてはいるものの、疲労
強度、引張強度の低下が著るしい。

尚3-1のポリアセタールの物性値は次の通り
である。

表 1

実施例	成分 A		成分 B		成分 C		MI (gr/10分)	アイゾット 衝撃値 (kg-cm/cm)	疲労強 度 (kg/cm ²)	引張強 度 (kg/cm ²)
	ポリアセタール 重量 %	重量 %	ポリアセタール 部分	エラストマー部分 重量 %	エチレン-プロピレンコポリ マー-エチレン-プロピレ ン-ジエンターポリマー	重量 %				
6	単重合体	50	単重合体	無水マレイン酸変性エチレン -プロピレンコポリマー	25	エチレン-プロピレン コポリマー	6.2	25.6	255	550
7	"	60	"	メタクリル酸2-エチルヒ ドロキシ変性エチレン-プ ロピレン-エチリデンノル ボルネンターポリマー	23	エチレン-プロピレン -エチリデンノルボル ネンターポリマー	3.5	24.2	250	565
8	"	79	"	ポリステレン-ポリブタジエ ンブロックコポリマー	12	エチレン-プロピレン-ジクロ ベンチエンターポリマー	4.6	22.1	250	580
9	"	88	共重合体 (オキシメチレン 単位挿入)	ポリエチレンテレフタレート -ポリエチレングリコールブ ロックコポリマー	5	エチレン-プロピレン コポリマー	4.8	13.6	260	610
10	"	20	共重合体 (オキシメチレン 単位挿入)	ポリエチレン-ブタジエンテレ フタレート-ポリテトラメチ レングリコールブロックコ ポリマー	70	"	2.5	33.5	250	510
11	共重合体 (オキシテトラメ チレン単位挿入)	50	単重合体	ナイロン6-ポリテトラメチ レングリコールブロックコ ポリマー	15	"	10.6	50.1	245	520
12	共重合体 (オキシエチレン 単位挿入)	50	"	ナイロン6-10-ポリプロ ピレングリコールブロックコ ポリマー	11	"	13.3	36.3	242	520
13	共重合体 (オキシプロピ レン単位挿入)	15	"	4,4-ジフェニルメタンジ イソシアネート、テトラメチ レングリコール及びポリテ トラメチレングリコールより合 成されたポリウレタン	66	エチレン-プロピレン -メチレンノルボルネ ンターポリマー	10.2	37.2	240	515
14	共重合体 (オキシブチレ ン単位挿入)	5	"	4,4-ジシクロヘキシルメ タンジイソシアネート、プロ ピレングリコール及びポリエ チレンアジベートより合成さ れたポリウレタン	90	エチレン-プロピレン -エチリデンノルボル ネンターポリマー	0.5	61.5	245	515

オ 1 表 (つづき)

15	共重合体(オキシテトラメチレン単位挿入)	3	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	トリレンジイソシアネート、エチレンジグリコール及びポリブチレンサクシネートより合成されたポリウレタン	95.5	エチレン-プロピレンコポリマー	1.5	0.2	29.9	210	480
16	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	65	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	メタクリル酸とエチレン-プロピレンコポリマー	20	"	15	11.3	30.5	246	520
17	単重合体	35	単重合体	アクリル酸とエチレン-プロピレンコポリマー	66	"	30.5	1.2	18.7	215	510
18	"	25	"	アクリル酸と2-エチルヒドロキシエチレン-プロピレンコポリマー	60	"	15	3.5	41.3	250	550
19	"	45	"	メタクリル酸と2-エチルヒドロキシエチレン-プロピレンコポリマー	50	"	5	3.8	33.5	255	555
20	"	65	"	アリルアルコールとエチレン-プロピレンコポリマー	33	"	2	3.9	18.9	258	560
21	"	85	"	アクリルアミドとエチレン-プロピレンコポリマー	13	"	2	3.7	15.6	255	600
22	"	60	"	メタクリル酸と2-エチルヒドロキシエチレン-プロピレンコポリマー	30	"	10	9.5	25.8	256	560
23	"	60	"	水素添加ポリスチレン-ポリイソブレンブロックコポリマー	20	"	20	9.4	23.3	250	560
24	"	60	"	ナイロン12-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー	6	"	34	0.6	16.2	215	565
25	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	65	"	ナイロン6・6-ポリテトラメチレンジグリコールブロックコポリマー	28	"	7	2.3	28.2	245	520
26	"	65	"	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジグリコール及びポリブチレンサクシネートより合成されたポリウレタン	20	"	15	4.6	23.1	243	520
27	"	65	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジグリコール及びポリブチレンサクシネートより合成されたポリウレタン	11	エチレン-プロピレン-エナリデンノルボルネンコポリマー	24	2.1	21.4	240	525

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 59 年 4 月 13 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示 昭和 59 年特許願第 305 号

2 発明の名称

ポリアセタール組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(008) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 輝



4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第17行目「説み」を「試み」に訂正する。
- (2) 同第9頁第11行目「オキシエチレン単位」を「オキシアールキレン単位」に訂正する。
- (3) 同第12頁第8～9行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (4) 同第12頁第10行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (5) 同第17頁第3～4行目「2-エチルヒドロキシル」を「2-ヒドロキシエチル」に訂正する。
- (6) 同第21頁第17行目「指標となる。」を「指標とする。」に訂正する。
- (7) 同第25頁第15行目「に215分間」を「にて15分間」に訂正する。
- (8) 同第41頁第1表を別紙の通り訂正する。
- (9) 同第42頁第1表(つづき)を別紙の通り訂正する。

以 上

第 1 表

実施例	成分 A		成分 B		成分 C		MI (g/10分)	アイソント 伸縮率 (%)	破断強 度 (kg/cm ²)	引張強 度 (kg/cm ²)	
	ポリマセタール	重量 %	ポリマセタール 部分	エラストマー部分	重量 %	エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー					
6	単独重合体	50	単独重合体	無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンコポリマー	25	エチレン-プロピレンコポリマー	25	6.2	25.6	255	550
7	“	60	“	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル変性エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマー	23	エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマー	17	3.5	24.2	250	565
8	“	79	“	ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー	12	エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンターポリマー	9	4.6	22.1	250	580
9	“	88	共重合体 (オキシメチレン単位挿入)	ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレングリコールブロックコポリマー	5	エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンターポリマー	7	4.8	13.6	260	610
10	“	20	共重合体 (オキシメチレン単位挿入)	ポリエチレン-フタレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー	70	“	10	2.5	33.5	250	510
11	共重合体 (オキシテトラメチレン単位挿入)	50	単独重合	ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー	15	“	35	10.6	50.1	245	520
12	共重合体 (オキシエチレン単位挿入)	50	“	ナイロン6・10-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー	11	“	39	13.3	36.3	242	520
13	共重合体 (オキシプロピレン単位挿入)	15	“	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタン	66	エチレン-プロピレン-メチレンノルボルネンターポリマー	19	10.2	37.2	240	515
14	共重合体 (オキシブチレン単位挿入)	5	“	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、プロピレングリコール及びポリエチレンアジペートより合成されたポリウレタン	90	エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンターポリマー	5	0.5	61.5	245	515

第 1 表 (つづき)

15	共重合体(オキシテトラメチレン単位挿入)	3	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	トリレンジイソシアネート、エチレングリコール及びポリブタジエンサキシネートより合成されたポリウレタン	95.5	エチレン-プロピレンコポリマー	15	0.2	29.9	210	480
16	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	65	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	メタアクリル酸変性エチレン-プロピレンコポリマー	20	"	15	11.3	30.5	246	520
17	単独重合体	35	単独重合体	アクリル酸変性エチレン-プロピレンコポリマー	66	"	30.5	1.2	18.7	215	510
18	"	25	"	アクリル酸2-ヒドロキシエチル変性エチレン-プロピレンコポリマー	60	"	15	3.5	41.3	250	550
19	"	45	"	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル変性エチレン-プロピレンコポリマー	50	"	5	3.8	23.5	255	555
20	"	65	"	アリルアルコール変性エチレン-プロピレンコポリマー	33	"	2	3.9	18.9	258	560
21	"	85	"	アクリルアミド変性エチレン-プロピレンコポリマー	13	"	2	3.7	15.6	255	600
22	"	60	"	メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル変性水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー	30	"	10	9.5	25.8	256	560
23	"	60	"	水素添加ポリスチレン-ポリイソブレンブロックコポリマー	20	"	20	9.4	23.3	250	560
24	"	60	"	ナイロン12-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー	6	"	34	0.6	16.2	215	565
25	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	65	"	ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー	28	"	7	2.3	28.2	245	520
26	"	65	"	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリブタジエンアジペートより合成されたポリウレタン	20	"	15	4.6	23.1	243	520
27	"	65	共重合体(オキシエチレン単位挿入)	ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタン	11	エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンコポリマー	24	2.1	21.4	240	525